

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-254192

(43)Date of publication of application : 12.10.1990

(51)Int.Cl. C25D 1/08
C25D 11/04

(21)Application number : 01-074388

(71)Applicant : MASUDA HIDEKI
BABA NORINAGA
TANAKA HIDEKI

(22)Date of filing : 27.03.1989

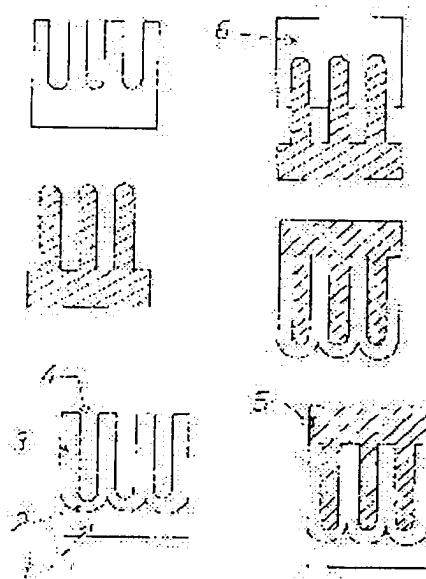
(72)Inventor : MASUDA HIDEKI
BABA NORINAGA
TANAKA HIDEKI

(54) PRODUCTION OF POROUS MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a porous material having straight pores parallel to each other by filling a substance into the pores in a porous oxide film formed by anodically oxidizing Al, removing the film to form a negative structure, depositing other substance and removing the negative structure.

CONSTITUTION: A porous oxide film formed by anodically oxidizing an Al base 1 is used as a matrix and a substance 5 such as various metals or an org. polymer is injected into the pores 4 in the film. The Al base 1 is removed and the film is dissolved and removed to form a negative structure having columns. A metal, a semiconductor or an org. substance 6 is filled into the space among the columns and the negative structure is selectively dissolved and removed to obtain a porous material having the same geometric structure as the matrix.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑤ Int. Cl.⁵C 25 D 1/08
11/04

識別記号

庁内整理番号

E

7730-4K
7179-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)10月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 多孔性材料の作製方法

⑯ 特 願 平1-74388

⑰ 出 願 平1(1989)3月27日

特許法第30条第1項適用 昭和63年12月2日 日本表面科学会発行の「第8回表面科学講演大会講演要旨集」に発表

⑱ 発明者	益 田	秀 樹	神奈川県横浜市緑区もえぎ野22-4 第6もえぎ野ハイッ
⑱ 発明者	馬 場	宣 良	神奈川県川崎市宮前区神木1-1-17
⑱ 発明者	田 中	秀 樹	東京都世田谷区下馬6-37-3 梅田方
⑲ 出願人	益 田	秀 樹	神奈川県横浜市緑区もえぎ野22-4 第6もえぎ野ハイッ
⑲ 出願人	馬 場	宣 良	神奈川県川崎市宮前区神木1-1-17
⑲ 出願人	田 中	秀 樹	東京都世田谷区下馬6-37-3 梅田方

明 細 書

行な直行微細孔を有する多孔体を作製する方法に関するものである。

1. 発明の名称

多孔性材料の作製方法

〔従来の技術〕

従来より微細な多孔性材料を作製する方法として、1) 粉末、繊維状材料を焼結・結合させる方法、2) 金属等の発泡現象を利用するもの、3) 物質の分相現象と溶解性の差を利用するもの、4) リソグラフィ技術を利用し、細孔を形成する方法が等が主として用いられていた。この他に互いに並行な直行微細孔を作製する方法として、5) ポリエステル等の高分子材料に荷電粒子を打ち込み、その後エッチング処理を施すことにより粒子の軌跡に対応した細孔を得る方法、6) アルミニウムを特定の電解液中で陽極酸化処理することにより多孔性の酸化皮膜を表面に形成させ、これを剥離することにより多孔性材料として利用する方法等が知られている。

2. 特許請求の範囲

微細孔を有する多孔性材料の作製法において、アルミニウムを陽極酸化することにより表面に生成するアルミニウム陽極酸化多孔質皮膜を母型とし、細孔内に他の物質を充填し、その後母型を選択的に溶解することにより多孔質皮膜のネガ型を得、更にこれに他の物質を充填した後、ネガ型を選択的に溶解することによりアルミニウム陽極酸化多孔質皮膜と同一形状の多孔性材料を得ることを特徴とする多孔性材料作製方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は多孔性材料の作製方法に関するもので、より詳しくは、孔径が一定、かつ、互いに並

〔発明が解決しようとする課題〕

上記 1) ~ 3) の方法においては、得られる細孔は曲折しており、細孔の大きさを一定とする可とも一般に困難である。又、細孔は必ずしも貫通しておらず、閉塞状態にあるものも少なくない。4) の方法によれば一定孔径の細孔を規則的に形成することが可能であるが、大面積材料の作製は困難であり、一般に高価な装置と多大な労力を必要とする。5)、6) の方法によれば、互いに並行かつ孔径の揃った多孔材料を作製することが可能である。しかし、5) の方法では適用できる材質が荷電粒子に対する感応性を有し、エッチング処理により選択的な溶解が可能な高分子材料に限定されるため、耐薬品性や耐熱性に限界がある。また、粒子の打ち込みを利用するため、孔密度も高くすることは困難である。6) の方法では、材質がアルミニウム酸化物に限定されるため得られる多孔性材料の化学的な安定性が乏しく、電気的な導電性も有しない。

[課題を解決するための手段]

このようにして得られたネガ構造の柱状構造間に図中 (e) に示すように金属、半導体、または有機物 (6) を充填させ、その後、ネガ構造物質を選択的に溶解除去することにより、(a) と同一の幾何学的な構造を有する多孔性材料 (f) を得る。

[作用]

上記手段により、幾何学的な構造は陽極酸化皮膜の多孔質構造を有し材質のみを他の物質で置換した新規な多孔性材料を得ることが可能となる。アルミニウム陽極酸化皮膜に於ける直行微細孔構造は酸性またはアルカリ溶液中に於けるアルミニウム陽極酸化皮膜特有のものであり、他の金属においてはこのような現象は見られない。この特異な微細構造を上記手段により他の物質に置き換えることが可能となり、多孔性材料としての利用範囲を広めることができる。

以下、実施例をもとにより本発明のより詳細な説明を行う。

孔径の揃った互いに並行な直行細孔を有し、任意の材質による多孔性材料を作製する方法としてアルミニウム陽極酸化皮膜の多孔質構造を他のより有用な物質により置き換え、元の多孔性材料と同一の幾何学的構造を有する新規な多孔性材料を得る。このための手法として図に模式的に示すプロセスを用いる。

図において、(a) は新規多孔性材料作製のベースとなるアルミニウム陽極酸化多孔質構造体であり、(a) の細孔内 (4) に適当な物質を注入し、地金アルミニウム (1) を除去することにより状態 (c) を得、更に陽極酸化皮膜を溶解・除去することにより (a) のネガ構造体である柱状構造 (d) を作製する。細孔内に充填する物質 (5) としては、細孔内の十分奥深くまで充填可能であり、多孔性構造体を溶解後柱状構造が直立できるような適度の強度を有し、更には最終工程で溶解、除去することが可能な物質であることが必要とされる。このような特性を満足するものの例として、各種金属及び有機ポリマーがあげられる。

[実施例]

実施例 1

アルミニウム陽極酸化皮膜をベースとなる多孔性材料とし、細孔内部に金属鉄を電解法により充填の後、陽極酸化皮膜を溶解除去することによりネガ構造体とし、その上に別の金属を析出させた後、ネガ構造体を溶解除去することにより陽極酸化皮膜と同一幾何学構造を有する金属多孔質材料を得た。

ベースとなるアルミニウム陽極酸化皮膜の作製には、硫酸、シュウ酸、及び塩酸等の水溶液が電解液として使用される。陽極酸化皮膜に形成される細孔の孔径、長さ、間隔等は、使用する電解液、及び対極間電圧、液温等の電解条件により制御され、一般には細孔径 0.1 ~ 0.005 ミクロンの孔径分布の揃った多孔性皮膜が得られる。陽極酸化皮膜形成の典型条件として次のようなものがあげられる。すなわち、

電解液組成 0.5 重量% シュウ酸水溶液
液温 20 °C

電解条件 100V 直流定電圧

電解時間 5分

陽極酸化皮膜形成後、電流回復処理すなわち、陽極酸化処理電圧よりも印加電圧を下げて通電・電解を行うことにより、多孔質皮膜底部に存在するバリアー層の厚さを低減させる処理をおこなった。これは後に、鉄塩溶液を電解液とし電解することにより細孔内部に鉄の充填させる際、金属を均一に充填するために有効である。陽極酸化皮膜の孔径の制御は、硝酸または、硝酸スルファミン酸混合溶液により細孔内壁を均一に溶解処理することにより適宜おこなった。孔径拡大処理を施した後、シュウ酸溶液中において再び15V程度の定電圧で陽極酸化を施すことは、金属の良好な充填に有効である。

鉄充填条件の一例としては以下の条件があげられる。

電解液組成	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80g/L
	H_3BO_3	30g/L
	H_2SO_4	20g/L

-7-

液組成	AgNO_3	50g/L
	NaOH	25g/L
還元剤	ぶどう糖	

処理時間 30分

銀析出後、硝酸溶液(30重量%)中において鉄を選択的に溶解・除去することによりもとの陽極酸化皮膜と同一の構造を有する銀の多孔性材料を得ることができた。

実施例 2

実施例 1 と同様な方法により作製した金属柱状構造間に重合開始材(例えば過酸化ベンゾイル)を含むメタクリル酸メチルを充填し、加熱重合後、金属を酸により選択的に溶解・除去することにより高分子材料からなる多孔性材料を得ることが出来た。

[発明の効果]

本発明を実施することにより従来の陽極酸化多孔質皮膜が有する問題点を解決することが可能と

電解条件 交流定電圧 10 V, 10分

直流定電流 10~30 mA/cm², 30分

以上の処理により陽極酸化皮膜細孔内部には鉄が充填され、更に、細孔内を完全に充填したのち、鉄電析層は陽極酸化皮膜上面覆いながら成長を行い、この過電析層は柱状構造を支える土台構造となる。鉄充填終了後、陽極酸化皮膜部分を飽和希こう溶液に浸し、地金アルミニウムを選択的に溶解させることにより剥離し、硝酸・クロム酸混合溶液中に浸漬することによりアルミニウム酸化皮膜を選択的に溶解除去し、鉄の柱状構造体を得た。硝酸・クロム酸処理に先立ち、皮膜の地金側部分を高周波スパッターエッチング等の方法により削れば、細孔底部にある細孔径が不均一な部分を除去し、より太さの均一な柱状構造を得るために有効である。

次に鉄のネガ構造に、銀の無電解析出を行い、柱状構造間を銀で充填した、無電解析出浴としては以下のものを使用した。

-8-

なる。すなわち、水和アルミナを金属、高分子材料に置き換えることにより、化学的な安定性、耐溶剤性を増すことが可能となる。金属、半導体で置き換えることにより導電性を有する多孔性材料を作製することが可能となり、種々の電極材等へお利用が可能となる。又、このような金属または半導体の1ミクロン以下の微細化は一般に表面の化学的な活性を増すことが知られており、触媒及び化学センサー等への応用が可能となる。

この様に、本発明によれば、アルミニウム陽極酸化皮膜と同様な極く微細、互いに並行な直行細孔を有する多孔性材料を任意な物質で作製することが可能となり、アルミ陽極酸化皮膜に比較し優れた多孔性材料の作製が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

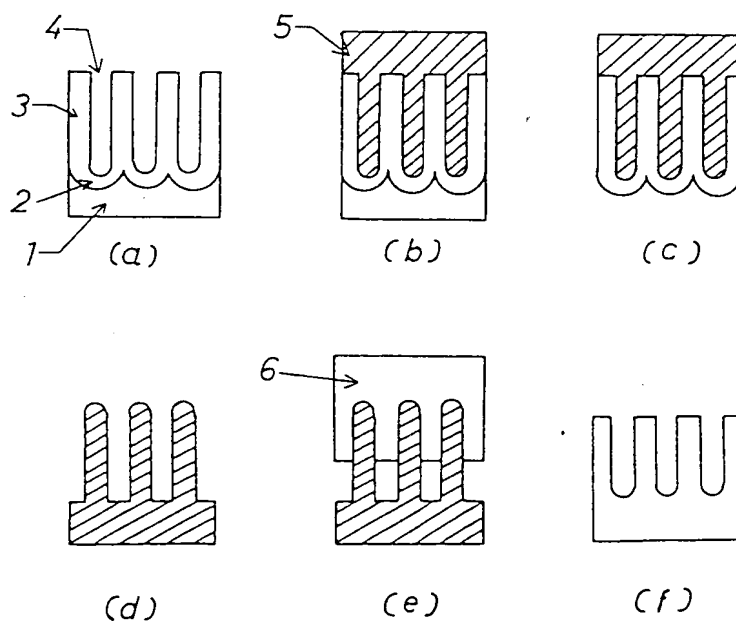
- (a) はアルミニウム陽極酸化皮膜断面模式図、
- (b) は細孔内部に他の物質を充填した状態図、
- (c) はアルミニウム地金を溶解除去した図、
- (d) はアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去し

て得られる柱状構造体（ネガ構造）。（c）は柱状構造体に他の物質を充填した状態。（f）は最終的に得られる多孔性材料（ポジ構造体）。

- 1 地金アルミニウム
- 2 陽極酸化皮膜バリアー層
- 3 陽極酸化皮膜ポーラス層
- 4 細孔
- 5 充填物
- 6 置換物質

特許出願人 益田 秀樹
馬場 宣良
田中 秀樹

-11-



平成元年8月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成元年特許願第74388号

2. 発明の名称 多孔性材料の作製方法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 神奈川県横浜市長区もえぎ野22-4 第6もえぎ野ハイッ

マシビ

氏名(名称) 益田秀雄(ほか2名)

4. 代理人

住所(居所)

氏名(名称)

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書

第4頁第8行目「(a)」とあるを「第1図」,
 第4頁第10行目「(a)」とあるを「第1図」,
 第4頁第12行目「(c)」とあるを「第3図」,
 第4頁第13行目「(a)」とあるを「第1図」,
 第4頁第14行目「(d)」とあるを「第4図」,
 第5頁第2行目「(e)」とあるを「第5図」,
 第5頁第4行目「(a)」とあるを「第1図」,
 第5頁第5行目「(f)」とあるを「第6図」と補正する。

方式
審査

吉川



4. 図面の簡単な説明

第1図はアルミニウム陽極酸化皮膜断面模式図,
 第2図は細孔内部に他の物質を充填した状態図,
 第3図はアルミニウム地金を溶解除去した図,
 第4図はアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去し
 て得られる柱状構造体(ネガ構造),
 第5図は柱状構造体に他の物質を充填した状態,
 第6図は最終的に得られる多孔性材料(ポジ構造
 体)。

- 1....地金アルミニウム
- 2....陽極酸化皮膜バリアー層
- 3....陽極酸化皮膜ポーラス層
- 4....細孔
- 5....充填物
- 6....置換物質

平成元年8月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成元年特許願第74388号

2. 発明の名称 多孔性材料の作製方法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 神奈川県横浜市長区もえぎ野22-4 第6もえぎ野ハイッ

氏名(名称) 益田秀雄(ほか2名)

4. 代理人

住所(居所)

氏名(名称)

5. 補正命令の日付(発送日) 平成元年7月4日

6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄,

図面

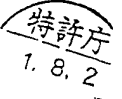
7. 補正の内容

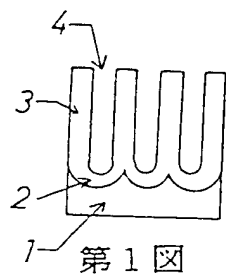
明細書の図面の簡単な説明 別紙のとおり補正する。

図面 別紙のとおり図中(a)とあるを第1図,(b)とあるを第
 2図,(c)とあるを第3図,(e)とあるを第4図,(f)
 とあるを第5図,(g)とあるを第6図と補正する。

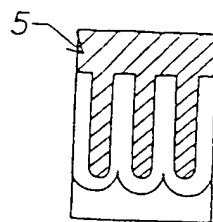
方式
審査

吉川

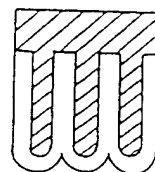




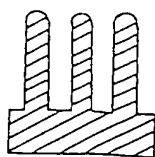
第 1 図



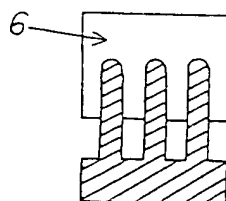
第 2 図



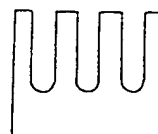
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図